

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029706 A1

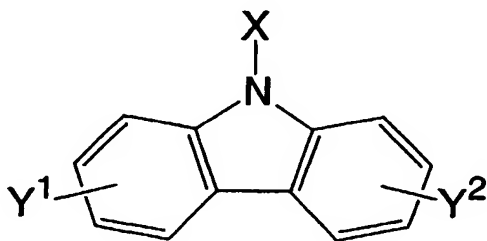
- (51) 国際特許分類⁷: G02F 1/1337 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012257
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-278810 2002 年 9 月 25 日 (25.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 近藤 光正 (KONDO, Mitsumasa) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 秋本 雅史 (AKIMOTO, Masaji) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 沢畑 清 (SAWAHATA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALIGNING AGENT FOR LIQUID CRYSTAL AND LIQUID-CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 液晶配向処理剤および液晶表示素子



(I)

(57) Abstract: An aligning agent for liquid crystals which is for use in obtaining polyimide-based liquid-crystal alignment films which are for use in various display elements employing a nematic liquid crystal, have an excellent voltage retention, and are reduced in charge accumulation and excellent in liquid-crystal-aligning properties and resistance to rubbing; and a liquid-crystal display element produced with the aligning agent. The aligning agent

for liquid crystals, when applied to form a coating film and then rubbed, gives an alignment film for nematic liquid crystals. It comprises at least one polymer selected between a polyamic acid obtained by reacting one or more tetracarboxylic dianhydrides with one or more diamines comprising a diamine having a structure represented by the following formula (I) and a polyimide obtained by causing the polyamic acid to undergo dehydrating cyclization. The liquid-crystal display element is obtained by applying this aligning agent to a pair of substrates each having an electrode to form coating films, rubbing the coating films to form liquid-crystal alignment films, and sandwiching a nematic liquid crystal between the liquid-crystal alignment films respectively formed on the two substrates. (I) (In the formula, X represents hydrogen or a monovalent organic group, and Y¹ and Y² each represents a primary amino group or a monovalent organic group having one primary amino group.)

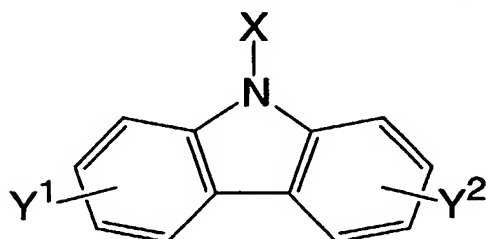
[続葉有]



(57) 要約:

ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れるポリイミド系の液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶表示素子を提供すること。

塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物と、下記式 (I) で示される構造のジアミンを少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方の重合体を含有する液晶配向処理剤、及びこの液晶配向処理剤を、電極を有する一対の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一対の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子



(I)

(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹、Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

明細書

液晶配向処理剤および液晶表示素子

技術分野

本発明は、ネマティック液晶を用いた表示素子用途として、電気特性、信頼性に優れ、また液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れた液晶配向膜を与える液晶配向処理剤、およびこの配向膜を用いた液晶表示素子に関する。

背景技術

現在、ネマティック液晶を用いた表示素子は、 90° ツイストしたツイストネマティック (TN) 素子、通常 180° 以上ツイストしたスーパーツイストネマティック (STN) 素子、薄膜トランジスターを使用した、いわゆる TFT 液晶素子、更には、視角特性を改良した横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子など種々の方式による表示素子などが実用化されている。

これら表示素子用の液晶配向膜としては、ポリイミド前駆体や可溶性ポリイミドの溶液、もしくはこれらの混合溶液を塗布、焼成した後、ラビングによる配向処理をする方法が工業的に広く用いられている。

この液晶配向膜に求められる特性としては、透明性、耐熱性、耐薬品性などの基礎的な物性はもとより、良好な液晶配向性、安定で適切な大きさを持った液晶傾斜配向角といった液晶との界面特性、さらには液晶表示素子を駆動させた際の、電圧保持特性や電荷蓄積特性といった電氣的な特性など、様々な要求が挙げられる。

一方、液晶表示素子の製造上の観点からは、液晶配向処理剤の保存安定性、基板に対する印刷性などのワニス特性や、その塗膜をラビング処理する際の傷、削れ耐性、静電気の発生し易さ抜け易さなどの特性も重要となる。

上記特性の内、残像現象に影響すると考えられている、電荷蓄積量や蓄

積電荷の抜けやすさなどの電気特性は特に重要となっており、様々な手法が提案されている。例えば、エーテル結合の様な極性原子を持たず、分子量を大きくした特定構造のジアミンをポリイミドの原料として用いることにより、DC印可時のC-Vヒステリシスを低減させた液晶配向膜が提案されている（特開平6-228061号公報）。また、イミド基以外に窒素原子を有する可溶性ポリイミドを用いることにより、残像が消去されるまでの時間を短くすることが提案されている（特開平10-104638号公報）。

しかしながら、液晶表示素子の高性能化、表示デバイスの省電力化、様々な環境に対する耐久性の向上等が進むにつれて、高温環境における電圧保持率が低い為にコントラストが低下するといった問題や、長時間連続駆動した際に電荷が蓄積されて表示の焼き付きが発生するといった問題が顕著になってきている。この場合、従来提案されている技術のみでは、この両者を同時に解決することが難しくなっている。

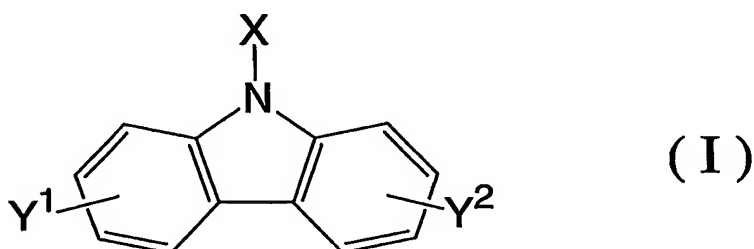
発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れるポリイミド系の液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤、およびそれを用いた液晶表示素子を提供することにある。

本発明者は上述した問題を解決するための手段を鋭意検討した結果、ポリイミド系の液晶配向処理剤に特定の構造を含有させることによって、液晶配向性、塗膜のラビング処理に対する耐性に優れ、かつ蓄積電荷特性、電圧保持特性といった電気特性を向上させることを見出すに至ったものである。

即ち、本発明の液晶配向処理剤は、塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物と、下記式（I）で示される構造の

ジアミンを少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のジアミンと、を反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方の重合体を含有することを特徴とする液晶配向処理剤である。



(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹、Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

また、本発明の液晶表示素子は、一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物と上記式(I)で示される構造のジアミンを少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸、または、該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方の重合体を含有する液晶配向処理剤を、電極を有する一对の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一对の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなることを特徴とする液晶表示素子である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の液晶配向処理剤は、一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物と、上記式(I)で示される構造のジアミンを少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸、または該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの少なくとも一方の重合体(以下これらをまとめて特定重合体という)を含有する液晶配向処理剤である。なお、本発明における液晶配向処理剤とは液晶配向膜を形成するのに用いられる上記特定重合体の溶液を示すものである。

式（I）において、 Y^1 および Y^2 は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表しており、式（I）で示される構造を有するジアミンは、カルバゾール構造の1～4位のいずれかの一箇所、および5～8位のいずれかの一箇所に、それぞれ一級アミノ基が直接または他の有機基を介して結合した構造を特徴とするジアミンである。一級アミノ基を1つ有する1価の有機基としては特に限定されないが、例えばアミノアルキル基、アミノアルコキシ基、アミノフェニル基、アミノフェノキシ基、アミノベンジル基、アミノベンゾイル基などが挙げられる。式（I）において、カルバゾール構造の1～8位で残った箇所は水素原子のままでも良く、また、一級アミノ基以外の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、芳香族基、ハロゲン原子、ハロゲン置換されたアルキル基、ハロゲン置換されたアルコキシ基、ハロゲン置換された芳香族基等で置換されていても良い。

式（I）において、Xは水素原子または1価の有機基を表す。カルバゾール構造のN位にあたるXは、基本的には水素原子であることが好ましいが、1価の有機基で置換されていても構わない。この1価の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、およびこれらの組み合わせからなる基などが挙げられる。また、カルバゾール構造のN位は置換基の導入が比較的容易であるため、更なる特性の付与を目的として特定の置換基を導入しても良い。例えば、炭素数6～20のアルキル基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基等の置換基の導入は、液晶のプレチルト角を高める効果がある。

本発明の特定重合体を得るのに用いられる、式（I）で示される構造を有するジアミンは、上記した要件を満たしていれば特に限定されないが、ポリアミック酸またはポリイミドとしたときにカルバゾール構造の密度を高くできるという理由から、式（I）で示される構造を有するジアミンの分子量はなるべく小さいものが好ましい。その好ましい具体例を示すならば、式（I）において、 Y^1 および Y^2 が一級アミノ基であり、カルバゾ

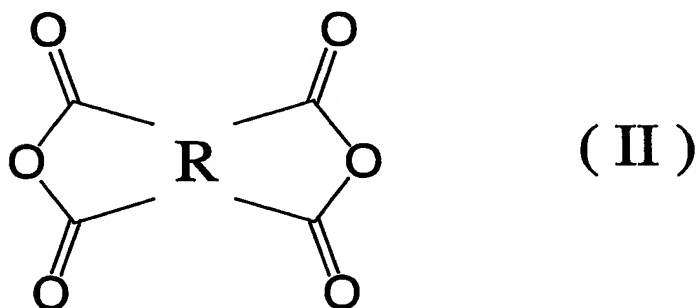
ール構造の1～8位で残った箇所は水素原子であり、Xが水素原子であるジアミンである。より具体的には、1, 5-ジアミノカルバゾール、1, 6-ジアミノカルバゾール、1, 7-ジアミノカルバゾール、1, 8-ジアミノカルバゾール、2, 5-ジアミノカルバゾール、2, 6-ジアミノカルバゾール、2, 7-ジアミノカルバゾール、3, 5-ジアミノカルバゾール、3, 6-ジアミノカルバゾール、4, 5-ジアミノカルバゾールである。これらのジアミノカルバゾールのなかでは、テトラカルボン酸二無水物との反応性が高く、高分子量の重合体を得られる3, 6-ジアミノカルバゾールが最も好ましい。

本発明の特定重合体を得るのに用いられるジアミンは、式(I)で示される構造を有するジアミンを少なくとも1種類は含有させる必要がある。複数種のジアミンを併用する場合は、その他のジアミンを併用しても良い。その他のジアミンは特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフタレン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族ジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミンおよび1,2-ジアミノエタン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサンなどの脂肪族ジアミン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-

テトラメチルジシロキサンなどのシリコンジアミンなどが挙げられる。さらに、液晶傾斜配向角を高める目的で、側鎖にアルキル基、フルオロアルキル基、ステロイド骨格などを有するジアミンを併用しても構わない。液晶傾斜配向角の大きさは、これら側鎖を有するジアミンの、側鎖の大きさや導入量によって変化するが、上記ジアミンの側鎖の炭素数が6未満ではその導入効果が期待できず、また、炭素数が6以上であり、そのジアミンの使用量が5モル%以上の場合に導入効果が大きく好ましい。

特定重合体に使用される全ジアミンに占める式(I)で示される構造を有するジアミンの割合は、好ましくは5~100モル%であり、より好ましくは30~100モル%である。式(I)で示される構造を有するジアミンが少ないと、電荷蓄積を低減させる効果が十分に得られない場合がある。

本発明の特定重合体を得るのに用いられるテトラカルボン酸二無水物は、1種類のテトラカルボン酸二無水物であっても、複数種のテトラカルボン酸二無水物を併用するものであっても構わない。このテトラカルボン酸二無水物の構造は特に限定されないが、下記式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物を少なくとも1種類用いることが好ましい。



(式中、Rは脂環構造を有する4価の有機基を表す)

式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物を用いることで、本発明の液晶配向処理剤から得られる液晶配向膜の耐ラビング性と電圧保持特性がさらに向上する。このとき、特定重合体に使用される全テトラカルボン酸二無水物に占める式(II)で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合は20~100モル%が好ましく、より好ましくは50~100モル%で

ある。式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物の割合が 20 モル%未満である場合は、耐ラビング性と電圧保持特性をさらに向上させる効果は少なくなる。

式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物の好ましい例としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-テトラカルボキシシクロブタン、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、ビスシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸などの二無水物が挙げられる。

また、特定重合体に用いることができる、その他のテトラカルボン酸二無水物の具体例をあえて挙げるならば、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレントテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレントテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセレントテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセレントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン、2, 3, 4, 5-ピリジントテトラカルボン酸、2, 6-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸の二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸の二無水物などが挙げられる。

本発明の特定重合体を得るために、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させる方法は特に限定されないが、有機溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させてポリアミック酸とする方法が簡便であり好ましい。

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で反応させる方法としては、ジアミンを有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液を攪拌させ、テトラカルボン酸二無水物をそのまま、または有機溶媒に分散あるいは溶解させて添加する方法、逆にテトラカルボン酸二無水物を有機溶媒に分散あるいは溶解させた溶液にジアミンを添加する方法、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを交互に添加する方法などが挙げられ、本発明においてはこれらのいずれの方法であっても良い。また、テトラカルボン酸二無水物またはジアミンが複数種の化合物からなる場合は、あらかじめ混合した状態で反応させても良く、個別に順次反応させても良い。

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを有機溶媒中で反応させる場合の反応温度は、通常0～150℃、好ましくは5～100℃である。また、反応は任意の濃度で行うことができるが、濃度が低すぎると高分子量の重合体を得ることが難しくなり、濃度が高すぎると反応液の粘性が高くなり過ぎて均一な攪拌が困難となるので、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。反応初期は高濃度で行い、その後、有機溶媒を追加しても構わない。

上記反応の際に用いられる有機溶媒は、生成した重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。さらに、ポリアミク酸を溶解させない溶媒であっても、生成したポリアミク酸が析出しない範囲で、上記溶媒に混合して使用してもよい。また、有機溶媒中の水分は重合反応を阻害し、さらには生成したポリアミク酸を加水分解させる原因となるので、有機溶媒はなるべく脱水乾燥させたものを用いることが好ましい。

ポリアミク酸の合成反応に用いるテトラカルボン酸二無水物とジアミンの比率は、モル比で1：0.8～1：1.2であることが好ましい。通

常の重縮合反応と同様に、このモル比が1 : 1に近いほど得られるポリアミック酸の分子量は大きくなる。

ポリアミック酸の分子量が小さすぎると、そこから得られる塗膜の強度が不十分となる場合があり、逆にポリアミック酸の分子量が大きすぎると、そこから製造される液晶配向処理剤の粘度が高くなり過ぎて、塗膜形成時の作業性、塗膜の均一性が悪くなる場合がある。従って、本発明の液晶配向処理剤に用いるポリアミック酸は還元粘度（濃度 0.5dl/g、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中、30℃）で0.1～2.0が好ましく、より好ましくは0.2～1.5である。

本発明の液晶配向処理剤に含有される特定重合体は、以上のようにして得られたポリアミック酸であっても構わないが、加熱または触媒により脱水閉環させたポリイミドであっても構わない。ただし、ポリアミック酸の構造によっては、イミド化反応により不溶化して液晶配向処理剤に用いることが困難となる場合がある。この場合はポリアミック酸中のアミック酸基全てをイミド化させず、適度な溶解性が保てる範囲でイミド化させたものであっても構わない。

ポリアミック酸を脱水閉環させるイミド化反応は、ポリアミック酸の溶液をそのまま加熱する熱イミド化、ポリアミック酸の溶液に触媒を添加する化学的イミド化が一般的であるが、比較的低温でイミド化反応が進行する化学的イミド化の方が、得られるポリイミドの分子量低下が起こりにくく好ましい。

化学的イミド化は、ポリアミック酸を有機溶媒中において、塩基性触媒と酸無水物の存在下で反応温度が-20～250℃、好ましくは0～180℃、反応時間1～100時間で行うことができる。塩基性触媒の量はアミック酸基の0.5～30モル倍、好ましくは2～20モル倍であり、酸無水物の量はアミック酸基の1～50モル倍、好ましくは3～30モル倍である。塩基性触媒や酸無水物の量が少ないと反応が十分に進行せず、また多すぎると反応終了後に完全に除去することが困難となる。この時に用いる塩基性触媒としてはピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、

トリブチルアミン、トリオクチルアミン等を挙げることができ、中でもピリジンは反応を進行させるのに適度な塩基性を持つので好ましい。また、酸無水物としては無水酢酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などを挙げることができ、中でも無水酢酸を用いると反応終了後の精製が容易となるので好ましい。有機溶媒としては前述したポリアミック酸合成時に用いる溶媒を使用することができる。化学的イミド化によるイミド化率は、触媒量と反応温度、反応時間を調節することにより制御することができる。

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られたポリアミック酸またはポリイミドの反応溶液をそのまま用いても構わないが、反応液を貧溶媒に投入して特定重合を沈殿回収し、再溶解して用いても良い。特に化学的イミド化をさせたポリイミド溶液中には、塩基性触媒や酸無水物が残存するため、沈殿回収して用いる方が好ましい。この際に用いる貧溶媒としては特に限定されないが、メタノール、アセトン、ヘキサン、ブチルセルソルブ、ヘプタン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、トルエン、ベンゼンなどを挙げることができる。貧溶媒に投入して沈殿させた重合体成分は濾過して回収した後、常圧あるいは減圧下で、常温あるいは加熱乾燥してパウダーとすることが出来る。また、沈殿回収した重合体を、有機溶媒に再溶解させ、再沈殿回収する操作を2～10回繰り返すと、重合体中の不純物を少なくすることができる。この際の貧溶媒として例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素など3種類以上の貧溶媒を用いると、より一層精製の効率が上がるので好ましい。

回収された特定重合体を再溶解させる溶媒としては、特定重合体が溶解するものであれば特に限定されないが、あえてその具体例を挙げるならば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができ、これらは1種類でも複数

種類を混合して用いても良い。

本発明の液晶配向処理剤は、以上のようにして得られた特定重合体の溶液を濃度調節したものである。本発明の液晶配向処理剤の固形分濃度は、形成させようとする液晶配向膜の厚みの設定によって適宜変更することができるが、1～10重量%とすることが好ましい。1重量%未満では均一で欠陥のない塗膜を形成させることが困難となり、10重量%よりも多いと溶液の保存安定性が悪くなる場合がある。

濃度調節に使用する溶媒としては、前記した特定重合体の再溶解溶媒の他、単独では溶解させない溶媒であっても、重合体成分が析出しない範囲であれば混合して使用することができる。特に、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの低表面張力を有する溶媒を適度に混在させることにより、塗布時の塗膜均一性が向上することが知られている。本発明の液晶配向処理剤においても、単独溶媒組成では均一な塗膜を形成させることが困難な場合には好適に用いられる。

そのほか、本発明の液晶配向処理剤には、基板に対する塗膜の密着性を向上させるために、シランカップリング剤などの添加剤を加えてもよく、また2種以上の特定重合体を混合したり、他のポリマー成分を添加してもよい。

以上のようにして得られた本発明の液晶配向処理剤は、濾過した後、基板に塗布し、乾燥、焼成して塗膜とすることができ、この塗膜面をラビン

グ処理することにより、ネマティック液晶用の液晶配向膜として使用されるものである。

この際、用いる基板としては透明性の高い基板であれば特に限定されず、ガラス基板、アクリル基板やポリカーボネート基板などのプラスチック基板などを用いることができ、液晶駆動のためのITO電極などが形成された基板を用いることがプロセスの簡素化の観点から好ましい。また、反射型の液晶表示素子では片側の基板のみにならばシリコンウエハー等の不透明な物でも使用でき、この場合の電極はアルミ等の光を反射する材料も使用できる。

液晶配向処理剤の塗布方法としては、スピコート法、印刷法、インクジェット法などが挙げられるが、生産性の面から工業的には転写印刷法が広く用いられており、本発明の液晶配向処理剤においても好適に用いられる。

液晶配向処理剤を塗布した後の乾燥の工程は、必ずしも必要とされないが、塗布後～焼成までの時間が基板ごとに一定していない場合や、塗布後ただちに焼成されない場合には、乾燥工程を含める方が好ましい。この乾燥は、基板の搬送等により塗膜形状が変形しない程度に溶媒が蒸発していれば良く、その乾燥手段については特に限定されない。具体例を挙げるならば、50～150℃、好ましくは80～120℃のホットプレート上で、0.5～30分、好ましくは1～5分乾燥させる方法がとられる。

液晶配向処理剤の焼成は、100～350℃の任意の温度で行うことができるが、好ましくは150℃～300℃であり、さらに好ましくは200℃～250℃である。液晶配向処理剤中にポリアミク酸を含有する場合は、この焼成温度によってポリアミク酸からポリイミドへの転化率が変わるが、本発明における液晶配向処理剤は、必ずしも100%イミド化させる必要は無い。ただし、液晶セル製造行程で必要とされる、シール剤硬化などの熱処理温度より、10℃以上高い温度で焼成することが好ましい。

焼成後の塗膜の厚みは、厚すぎると液晶表示素子の消費電力の面で不利

となり、薄すぎると液晶表示素子の信頼性が低下する場合があるので、5～300nm、好ましくは10～100nmである。

本発明の液晶配向処理剤の塗膜をネマティック液晶用の液晶配向膜とするには、塗膜表面を市販のラビング布によって一定方向に擦る操作、即ちラビング処理によってなされる。ラビング布の材質としては、ナイロン、レーヨン、コットンなどが挙げられるが、これらは特に限定されるものではない。

本発明の液晶表示素子は、上記した手法により本発明の液晶配向処理剤から液晶配向膜付き基板を得た後、ネマティック液晶を用いて公知の方法で液晶セルを作成し、液晶表示素子としたものである。液晶セル作成の一例を挙げるならば、液晶配向膜の形成された1対の基板を、1～30 μ m、好ましくは2～10 μ mのスペーサーを挟んで、ラビング方向が0～270°の任意の角度となるように設置して周囲をシール剤で固定し、液晶を注入して封止する方法が一般的である。液晶封入の方法については特に制限されず、作製した液晶セル内を減圧にした後液晶を注入する真空法、液晶を滴下した後封止を行う滴下法などが例示できる。

このようにして、本発明の液晶配向処理剤を用いて作製した液晶表示素子は、優れた電気特性を有しているため、コントラストの低下や焼き付きの起こり難い液晶表示デバイスとすることができる。例えば、TN素子、STN素子、TFT液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子に好適に用いられる。

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、ポリアミック酸の還元粘度は、濃度 0.5 dl/g の NMP 中、30℃の値である。

実施例

<合成例1> 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、3,6-ジアミノカルバゾール（以下 DCA と略す）0.99g (0.005mol) を、N-メチル-2-ピロリドン（以下 NMP と略す）10g に溶解させた後、1,2,3,4-シクロブ

タンテトラカルボン酸二無水物(以下 CBDA と略す) 0.94g (0.0048mol) を NMP 7.35g に懸濁させた溶液を入れ、20 時間重合しポリアミック酸 (A-1) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.50 dl/g であった。

＜合成例 2＞ 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、DCA 1.06g (0.0054mol) と 1, 3-ジアミノ-4-オクタデシルオキシベンゼン 0.23g (0.0006mol) を NMP 10g に溶解させた後、CBDA 1.15g (0.0059mol) を NMP 7.35g に懸濁させた溶液を入れ、20 時間重合しポリアミック酸 (A-2) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.20 dl/g であった。

＜合成例 3＞ 窒素気流下中、100mL の四つ口フラスコに、DCA 0.95g (0.0048mol) と 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (以下 DDM と略す) 1.43g (0.0072mol) を NMP 15g に溶解させた後、CBDA 2.34g (0.0119mol) を NMP 11.72g に懸濁させた溶液を入れ、20 時間重合しポリアミック酸 (A-3) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 0.90 dl/g であった。

＜合成例 4＞ 窒素気流下中、p-フェニレンジアミン 10.38g (0.096mol) と CBDA 19.61g (0.1mol) を NMP 341.2g 中、室温にて、5 時間反応させポリアミック酸 (B-1) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.20 dl/g であった。

＜合成例 5＞ 窒素気流下中、2,6-ジアミノピリジン 10.91g (0.1mol) と CBDA 19.52 g (0.0995mol) を NMP 121.7g 中、室温にて、20 時間反応させポリアミック酸 (B-2) の溶液を得た。得られたポリアミック酸の還元粘度は 0.55 dl/g であった。

＜合成例 6＞ 窒素気流下中、DDM 13.88g (0.07mol)、CBDA 13.66g (0.0696mol) を NMP 156.04 g 中、室温にて、20 時間反応させポリアミック酸 (B-3) の溶液を得た。重合反応は容易かつ均一に進行し、このポリアミック酸の還元粘度は 1.10 dl/g であった。

＜実施例 1＞

合成例 1 で得られたポリアミック酸 (A-1) の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。

液晶セルの作成

上記の液晶配向処理剤を ITO 電極付ガラス基板の ITO 面にスピコートし、80℃にて 5 分間乾燥した後、250℃で 60 分間焼成して膜厚 100 nm の塗膜を得た。塗膜面をロール径 120 mm、レーヨン布のラビング装置にて、回転数 500 rpm、移動速度 20 mm/sec、押し込み量 0.6 mm の条件でラビング処理し、液晶配向膜とした。このような液晶配向膜付き基板を 2 枚用意し、片方の基板の液晶配向膜面に直径 6 μ m のスペーサーを散布した後、ラビング方向が直交するように組み合わせ、液晶注入口を残して周囲をシールし、セルギャップ 6 μ m の空セルを作成した。このセルにネマティック液晶（メルク社製：MLC-2003C）を常温で真空注入し、注入口を封止してツイストネマチック液晶セルとした。

ラビング耐性および液晶配向性の評価

ラビング耐性の評価は、ラビング処理後の液晶配向膜表面を偏光顕微鏡で観察し、膜に削れのあるものを不良とした。また、液晶配向性の評価は、作成直後の液晶セルをクロスニコル下で観察し、流動配向が見られるものを不良とした。

電圧保持率および電荷蓄積の評価

電圧保持率の評価は、23℃または 90℃の温度に設定した液晶セルに、4 V の電圧を 60 μ 秒間印加し、16.67 m秒後の電圧を測定して、電圧がどのくらい保持できているかを電圧保持率として計算した。また、電荷蓄積の評価は、直流 3 V を重畳した 30 Hz / \pm 3 V の矩形波を 23℃で 60 分間印加し、3 V の直流電圧を切った直後の液晶セル内に残る蓄積電圧を光学的フリッカー消去法で測定した。

上記評価の結果、ラビング後の膜に削れは無く、液晶セルに流動配向は見られなかった。また、この液晶セルの 23℃の電圧保持率は 99%、90℃の電圧保持率は 96%、蓄積電圧は 0 V であった。この結果は、後述

する表 1 にも示す。

＜実施例 2＞

実施例 1 において、塗膜の焼成時間を 220℃／30 分とした以外は、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

＜実施例 3＞

合成例 2 で得られたポリアミック酸（A-2）の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

＜実施例 4＞

合成例 3 で得られたポリアミック酸（A-3）の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である本発明の液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

＜比較例 1＞

合成例 4 で得られたポリアミック酸（B-1）の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

＜比較例 2＞

合成例 5 で得られたポリアミック酸（B-2）の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後述する表 1 に示す。

＜比較例 3＞

合成例 6 で得られたポリアミック酸（B-3）の溶液を NMP で希釈し、樹脂濃度 4 wt% である液晶配向処理剤を得た。この液晶配向処理剤を用いて、実施例 1 と同様にして液晶セルを作成し評価した。評価結果は、後

述する表 1 に示す。

表 1

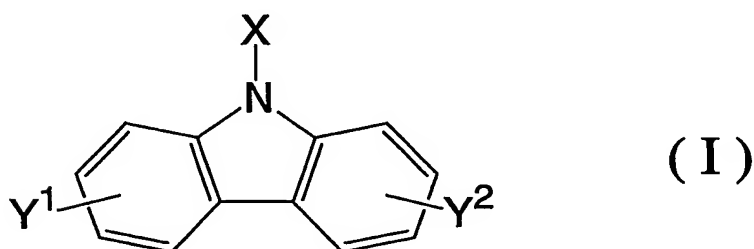
	重合体	電圧保持率(%)		蓄積電圧(V)	液晶配向性	ラビング耐性
		23℃	90℃			
実施例						
1	A-1	99	96	0	良	良
2	A-1	99	86	0	良	良
3	A-2	99	97	0	良	良
4	A-3	99	94	0.2	良	良
比較例						
1	B-1	99	77	0.8	良	不良
2	B-2	99	93	0.3	不良	不良
3	B-3	99	88	1.5	良	良

産業上の利用可能性

本発明の液晶配向処理剤によれば、ネマティック液晶を用いた種々の表示素子用途として、電圧保持率に優れ、電荷蓄積が低減され、なおかつ、液晶配向性および塗膜のラビング処理に対する耐性に優れる液晶配向膜を得ることができる。本発明の液晶配向膜を用いた液晶表示素子はコントラストの低下や焼き付きが起こり難く、TN素子、STN素子、TF-T液晶素子、更には、横電界型の液晶表示素子、垂直配向型の液晶表示素子などネマティック液晶を用いた種々の方式による表示素子として好適に用いられる。

請求の範囲

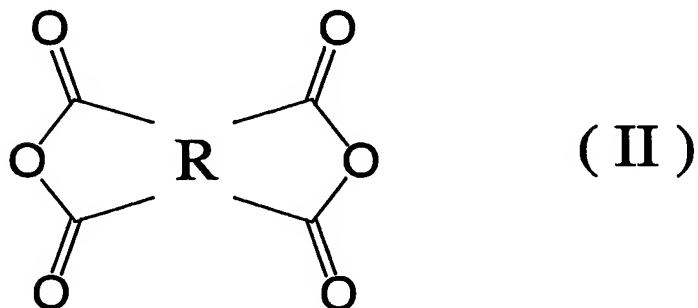
1. 塗膜形成後にラビング処理をしてネマティック液晶の配向膜とする為の液晶配向処理剤であって、一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物と、下記式 (I) で示される構造のジアミンを少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のジアミンとを反応させて得られるポリアミック酸または、該ポリアミック酸を脱水閉環させたポリイミドの、少なくとも一方の重合体を含有することを特徴とする液晶配向処理剤。



(式中、Xは水素原子または1価の有機基を表し、Y¹、Y²は一級アミノ基または一級アミノ基を1つ有する1価の有機基を表す)

2. 式 (I) で示される構造を有するジアミンが、3, 6-ジアミノカルバゾールである請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。

3. 一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物が、下記式 (II) で表されるテトラカルボン酸二無水物を少なくとも一種類は含有する一種類または複数種のテトラカルボン酸二無水物である請求項 1 に記載の液晶配向処理剤。



(式中、Rは脂環構造を有する4価の有機基を表す)

4. 請求項1～請求項3のいずれかに記載の液晶配向処理剤を、電極を有する一対の基板に塗布して塗膜を形成し、該塗膜面をラビングして液晶配向膜とし、該一対の基板に形成された液晶配向膜間にネマティック液晶を挟持してなる液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-202118 A (Chisso Corp.), 22 July, 1994 (22.07.94), (Family: none)	1, 3, 4 2
X Y	JP 3-153786 A (Chisso Corp.), 01 July, 1991 (01.07.91), (Family: none)	1, 3, 4 2
Y	JP 9-80440 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 March, 1997 (28.03.97), (Family: none)	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2004 (07.01.04)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ G02F1/1337			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁷ G02F1/1337			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1922-1996年			
日本国公開実用新案公報 1971-2004年			
日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-202118 A (チッソ株式会社) 1994. 07. 22 (ファミリーなし)		1, 3, 4
Y			2
X	JP 3-153786 A (チッソ株式会社) 1991. 07. 01 (ファミリーなし)		1, 3, 4
Y			2
Y	JP 9-80440 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 03. 28 (ファミリーなし)		2
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 07. 01. 04		国際調査報告の発送日 20. 1. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤岡 善行	
		2X 9225	
		電話番号 03-3581-1101 内線 3255	